

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-071647

(43)Date of publication of application : 16.03.1999

(51)Int.Cl.

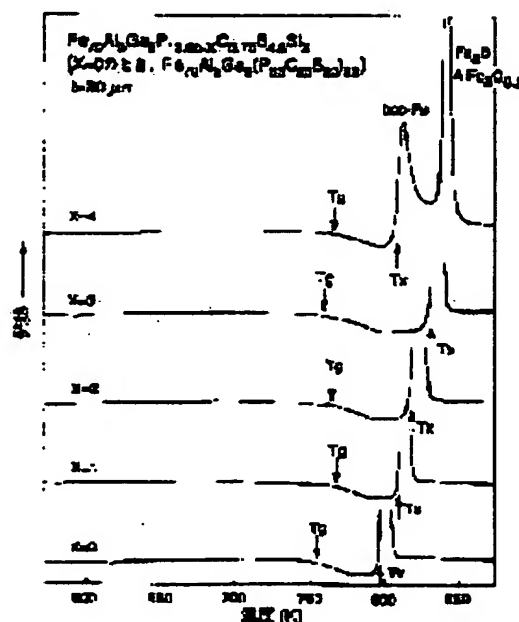
C22C 38/00  
C22C 45/02  
H01F 1/153(21)Application number : 09-235277 (71)Applicant : ALPS ELECTRIC CO LTD  
INOUE AKIHISA(22)Date of filing : 29.08.1997 (72)Inventor : YOSHIDA SHOJI  
MIZUSHIMA TAKAO  
MAKINO TERUHIRO  
INOUE AKIHISA

## (54) IRON BASE SOFT MAGNETIC METALLIC GLASS ALLOY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an Fe base metallic glass alloy capable of easily obtaining a bulky one having soft magnetism at a room temp. and thicker than an amorphous alloy thin strip obtained by the conventional liquid rapid-quenching method.

SOLUTION: This alloy has the temp. interval  $\delta T$  of a supercoolant liq. expressed by the equation of  $\delta T_x = T_x - T_g$  (where  $T_x$  denotes the crystallization starting temp. and  $T_g$  denotes the glass transition temp.) to be regulated to  $\geq 35^\circ$  K, contains Fe as the essential component, necessarily P and Si as semimetallic elements, at least one or more kinds among C, B and Ge, and at least one or more kinds among the group IIIB and IVB metallic elements in the Periodic Table, and in the alloy the ratio of Si to P satisfies  $0 < \text{Si}/(\text{Si} + \text{P}) \leq 0.4$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-71647

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

C 2 2 C 38/00

3 0 3

C 2 2 C 38/00

3 0 3 S

45/02

45/02

A

H 0 1 F 1/153

H 0 1 F 1/14

C

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-235277

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月29日

(71) 出願人 000010098

アルプス電気株式会社

東京都大田区雪谷大塚町1番7号

(71) 出願人 591112625

井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川内住宅11-806

(72) 発明者 吉田 昌二

東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外12名)

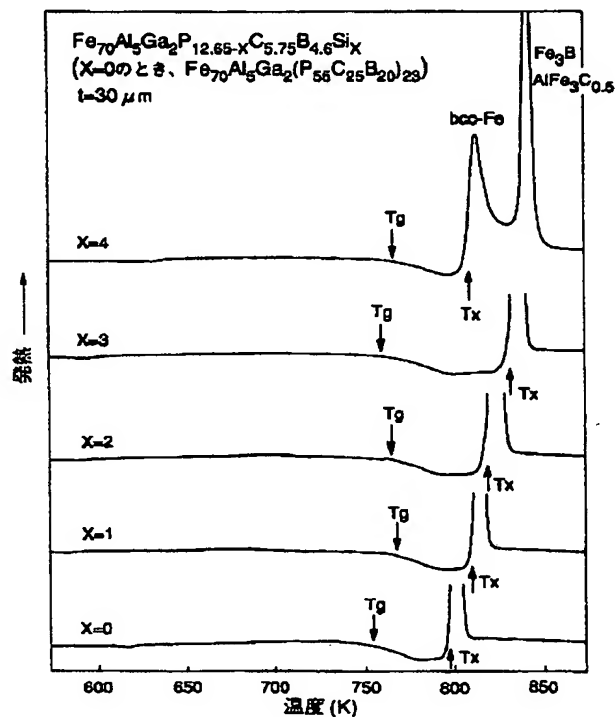
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Fe基軟磁性金属ガラス合金

(57) 【要約】

【課題】 室温で軟磁性を有し、従来の液体急冷法で得られるアモルファス合金薄帯よりも厚く、バルク状のものが容易に得られるFe基金属ガラス合金の提供。

【解決手段】  $\Delta T_x = T_x - T_g$  (ただし  $T_x$  は結晶化開始温度、 $T_g$  はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体の温度間隔  $\Delta T_x$  が35 K以上であり、Feを主成分として含み、半金属元素としてPとSiを必ず含み、かつC、B、Geのうちの少なくとも1種以上を含み、周期律表IIIB族及びIVB族の金属元素のうちの少なくとも1種以上を含んでなり、原子%におけるSiとPの比率が  $0 < Si / (Si + P) \leq 0.4$  を満たすことを特徴とするFe基軟磁性金属ガラス合金。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\Delta T_x = T_x - T_g$  (ただし  $T_x$  は結晶化開始温度、 $T_g$  はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体の温度間隔  $\Delta T_x$  が 35 K 以上であり、Fe を主成分として含み、半金属元素として P と Si を必ず含み、かつ C、B、Ge のうちの少なくとも 1 種以上を含み、周期律表 III B 族及び IV B 族の金属元素のうちの少なくとも 1 種以上を含んでなり、原子%における Si と P の比率が  $0 < Si / (Si + P) \leq 0.4$  を満たすことを特徴とする Fe 基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項2】 前記周期律表 III B 族及び IV B 族の金属元素が、Al、Ga、In 及び Sn のうちの少なくとも 1 種以上であることを特徴とする請求項1に記載の Fe 基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項3】 液体急冷法により得られた非晶質単相の薄帯であり、該薄帯が得られる最大の厚さ  $t_{max}$  が 150  $\mu m$  以上のものであることを特徴とする請求項1または2に記載の Fe 基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項4】 前記  $\Delta T_x$  が 50 K 以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の Fe 基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項5】 前記 Fe 基軟磁性金属ガラス合金の組成が原子%で

Al: 1 ～ 10%

Ga: 0.5 ～ 4%

P: 15%以下

C: 7%以下

B: 2 ～ 10%

Si: 15%以下

Fe: 残部

であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の Fe 基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項6】 前記 Si の添加量が原子%で 1.5 ～ 3.5% であることを特徴とする請求項5に記載の Fe 基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項7】 前記原子%における Si と P の比率が  $0.11 \leq Si / (Si + P) \leq 0.28$  であり、液体急冷法により得られた非晶質単相の薄帯の最大の厚さ  $t_{max}$  が 200  $\mu m$  以上であることを特徴とする請求項1に記載の Fe 基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項8】 前記 Fe 基軟磁性金属ガラス合金の組成に、原子%で Ge が 4% 以下含有されていることを特徴とする請求項5又は6に記載の Fe 基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項9】 前記 Fe 基軟磁性金属ガラス合金の組成に、原子%で Nb、Mo、Hf、Ta、W、Zr 及び Cr のうち少なくとも 1 種以上が 0 ～ 7% 含有されていることを特徴とする請求項5～8のいずれかに記載の Fe 基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項10】 前記 Fe 基軟磁性金属ガラス合金の組

成に、原子%で 0 ～ 10% の Ni と 0 ～ 30% の Co のうち少なくとも一方が含有されていることを特徴とする請求項5～9のいずれかに記載の Fe 基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項11】 前記 Fe 基軟磁性金属ガラス合金に、300 ～ 500℃ の温度範囲の熱処理が施されてなることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の Fe 基軟磁性金属ガラス合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、Fe 基金属ガラス合金に関するもので、従来のアモルファス合金の薄帯に比べてはるかに大きな厚みを有するものが得られ、優れた磁気特性を有するものに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から多元素合金のある種のもの、結晶化の前の広い温度領域で過冷却液体の状態を示し、これらは、金属ガラス合金 (glassy alloy) を構成するものとして知られている。そして、この種の金属ガラス合金は、従来公知の液体急冷法で製造したアモルファス合金の薄帯に比べてはるかに厚いバルク状の合金となることも知られている。例えば従来、このような金属ガラス合金として、Ln-Al-TM、Mg-Ln-TM、Zr-Al-TM、Hf-Al-TM、Ti-Zr-Ba-TM (ただし Ln は希土類元素、TM は遷移金属を示す。) 系等の組成のものが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来知られているこれらの金属ガラス合金は、いずれも、室温において磁性を持つことはなく、この点において磁性材料として見た場合に工業的には大きな制約があった。従って、従来より室温で磁性を有し、厚いバルク状のものを得ることができる金属ガラス合金の研究開発が進められていた。

【0004】 ここで各種の組成の合金において、過冷却液体状態を示すとしても、これらの過冷却液体の温度間隔  $\Delta T_x$ 、即ち、結晶化開始温度 ( $T_x$ ) と、ガラス遷移温度 ( $T_g$ ) との差、即ち、( $T_x - T_g$ ) の値は一般に小さく、現実的には、金属ガラス形成能に乏しく、実用性のないものであることを考慮すると、上記の通りの広い過冷却液体の温度領域を持ち、冷却によって金属ガラスを構成することのできる合金の存在は、従来公知のアモルファス合金の薄帯としての厚さの制約を克服可能なことから、冶金学的には大いに注目されるものである。しかし、工業材料として発展できるか否かは、室温で強磁性を示す金属ガラス合金の発見が鍵となっている。

【0005】 本発明は上記の背景に鑑み、室温で軟磁性を有し、従来の液体急冷法で得られるアモルファス合金薄帯よりも厚く、バルク状のものが容易に得られる Fe 基金属ガラス合金を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のFe基金属ガラス合金は、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただし $T_x$ は結晶化開始温度、 $T_g$ はガラス遷移温度を示す。）の式で表される過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ が35K以上であり、Feを主成分として含み、半金属元素としてPとSiを必ず含み、かつC、B、Geのうちの少なくとも1種以上を含み、周期律表IIIB族及びIVB族の金属元素のうちの少なくとも1種以上を含んでなり、原子%におけるSiとPの比率が $0 < Si / (Si + P) \leq 0.4$ を満たすことを特徴とするものである。上記周期律表IIIB族及びIVB族の金属元素としては、Al、Ga、In及びSnのうちの少なくとも1種以上であることが好ましい。本発明においては、上記Fe基軟磁性金属ガラス合金が液体急冷法により得られた非晶質単相の帯帯であり、その帯帯の最大の厚さ $t_{max}$ が150 $\mu m$ 以上のものを得ることができる。上記 $\Delta T_x$ は50K以上であることがより好ましい。

【0007】本発明において、Fe基軟磁性金属ガラス合金の組成は原子%で、Al：1～10%、Ga：0.5～4%、P：15%以下、C：7%以下、B：2～10%、Si：15%以下、Fe：残部であることを特徴とする。上記Siの添加量は、原子%で1.5～3.5%であることが好ましい。本発明において、原子%におけるSiとPの比率を $0.11 \leq Si / (Si + P) \leq 0.28$ とした場合には、液体急冷法により得られる非晶質単相の帯帯の最大の厚さ $t_{max}$ が200 $\mu m$ 以上のものを得ることができる。本発明では、上記Fe基軟磁性金属ガラス合金の組成に、原子%でGeが4%以下含有されていてもよい。本発明では、上記Fe基軟磁性金属ガラス合金の組成に、原子%でNb、Mo、Hf、Ta、W、Zr及びCrのうち少なくとも1種以上が0～7%含有されていてもよい。本発明では、上記Fe基軟磁性金属ガラス合金の組成に、原子%で0～10%のNiと0～30%のCoのうち少なくとも一方が含有されていてもよい。本発明では、上記Fe基軟磁性金属ガラス合金に、300～500℃の温度範囲の熱処理が施されていてもよい。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の一例について説明する。従来からFe系の合金として、Fe-P-C系、Fe-P-B系、Fe-Ni-Si-B系等の組成のものがガラス遷移を起こすものとして知られているが、これらの合金の過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ はいずれも25K以下と極めて小さく、実際に金属ガラス合金として構成することはできない。これに対して、本発明に係るFe基軟磁性金属ガラス合金は、この過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ が、35K以上、組成によっては50K以上という顕著な温度間隔を有し、これまでの知見から知られるFe基合金からは全く予期されないもの

である。しかも、軟磁性についても室温で優れた特性を有する本発明に係るFe基軟磁性金属ガラス合金は、これまでの知見に見られない全く新規なもので、これまでアモルファス合金が帯帯としてしか実現できなかったのに対し、バルク状のものが得られ、遥かに実用性に優れたものとなる。

【0009】本発明に係るFe基軟磁性金属ガラス合金は、その組成については、Feを主成分とし、更に、他の金属と半金属とを含有したものとして示すことができる。このうち半金属元素としては、P（リン）とSi（ケイ素）が必ず用いられ、しかもC（炭素）、B（ほう素）、Ge（ゲルマニウム）のうちの少なくとも1種以上が用いられる。このとき原子%におけるSiとPの比率は、 $0 < Si / (Si + P) \leq 0.4$ を満たしており、好ましくは $0.1 < Si / (Si + P) \leq 0.35$ であり、より好ましくは $0.1 < Si / (Si + P) \leq 0.3$ である。他の金属とは、IIIB族及びIVB族の金属元素のうちの少なくとも1種のものが好適に用いられる。例えば、Al（アルミニウム）、Ga（ガリウム）、In（インジウム）及びSn（スズ）のうちの少なくとも1種以上のものが用いられる。

【0010】より具体的に例示すると、本発明では、その組成が原子%で、Al：1～10%、Ga：0.5～4%、P：15%以下、C：7%以下、B：2～10%、Si：15%以下、Fe：残部であって、不可避不純物が含有されていても良いFe基金属ガラス合金である。このようにFe-Al-Ga-P-C-B系の金属ガラスにSiを添加し、しかもSiのPに対する添加比率が $0 < Si / (Si + P) \leq 0.4$ を満たすようにすることにより、過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ を向上させ、アモルファス（非晶質）単相となる臨界板厚を増大させることができる。その結果、室温で優れた軟磁性特性を有するバルク状のFe基軟磁性金属ガラス合金の厚さをさらに厚くすることが可能となる。Siの含有量は多すぎると過冷却液体領域 $\Delta T_x$ が消滅するので、15%以下が好ましい。上記Siの添加量は、原子%で1.5～3.5%であることが好ましい。上記Pの添加量は、原子%で7～9%が好ましく、より好ましくは5～8%である。上記Cの添加量は、原子%で2～7%であることがより好ましい。

【0011】なお、上記の組成において、さらに、Geが原子%で4%以下含有されていてもよい。また、上記の組成において、更に、Nb、Mo、Hf、Ni、Ta、W、Zr及びCrのうちから選択される1種以上の金属元素が原子%で0～7%含有されていてもよい。また、上記の組成において、更に、原子%で0～10%のNiと0～30%のCoのうち少なくとも一方が含有されていてもよい。これらのいずれの場合の組成においても、本発明においては、過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ は、35K以上、組成によっては50K以上が得られ

る。

【0012】本発明に係るFe基軟磁性金属ガラス合金は、溶製してから鋳造法により、あるいは単ロールもしくは双ロールによる液体急冷法によって、さらには液中紡糸法や溶液抽出法によって、あるいは高圧ガス噴霧法によって、バルク状、リボン（薄帯）状、線状体、粉末等の種々の形状として製造される。これらの製造方法によって、従来公知のアモルファス合金の場合に比べて10倍以上の厚さと径の大きさのFe基軟磁性金属ガラス合金を得ることができる。また、液体急冷法により製造されたFe基軟磁性金属ガラス合金は、非晶質単相の薄帯であり、その薄帯の最大の厚さ $t_{\max}$ が $150\mu\text{m}$ 以上のものが得られる。特に、原子%におけるSiとPの比率を $0.11 \leq \text{Si} / (\text{Si} + \text{P}) \leq 0.28$ とした場合には、液体急冷法により得られる非晶質単相の薄帯の最大の厚さ $t_{\max}$ が $200\mu\text{m}$ 以上のものを得ることができる。

【0013】これらの方法により得られた上記の組成のFe基軟磁性金属ガラス合金は、室温において磁性を有し、また、熱処理により、より良好な磁性を示す。このため、優れたSoft magnetic特性（軟磁気特性）を有する材料として各種の応用に有用なものとなる。熱処理により良好な磁性を示すのは、熱処理前のFe基軟磁性金属ガラス合金において存在する内部応力が緩和されるためである。また、熱処理温度としては、 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ が好ましい。キュリー温度 $T_c$ 以下の熱処理では、磁区固着による特性劣化が起こる可能性があるため、熱処理温度は少なくとも $300^\circ\text{C}$ 以上であることが必要である。また、 $450^\circ\text{C}$ 程度における熱処理では、熱処理しない場合よりも特性が劣化する傾向にあり、さらに、上記の組成系のFe基軟磁性金属ガラス合金の結晶化温度（約 $500^\circ\text{C}$ ）に近くなるし、結晶核の生成開始（構造的短範囲秩序化）または結晶析出開始による磁壁のピンニングに起因して磁気特性が劣化する。従って、熱処理する場合の温度は $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 、換言すると、 $300^\circ\text{C} \sim$ 結晶化開始温度の範囲であることが好ましく、

$300 \sim 450^\circ\text{C}$ がより好ましい。なお、製造方法について付言すると、合金の組成、そして製造のための手段と製品の大きさ、形状等によって、好適な冷却速度が決まるが、通常は $1 \sim 10^4 \text{K/s}$ 程度の範囲を目安とすることができる。そして、実際には、ガラス相（glassy phase）に、結晶相としての $\text{Fe}_3\text{B}$ 、 $\text{Fe}_2\text{B}$ 、 $\text{Fe}_3\text{P}$ 等の相が析出するかどうかを確認することで決めることができる。

【0014】

【実施例】ここで以下に、本発明の実施例を示し、本発明のFe基軟磁性金属ガラス合金について更に詳細に説明する。

「実施例1」Fe、Al及びGaと、Fe-C合金、Fe-P合金、B、Siを原料としてそれぞれ所定量秤量し、減圧Ar雰囲気下においてこれらの原料を高周波誘導加熱コイルで溶解し、原子組成比が $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{15}\text{Ga}_2\text{P}_{12.65-x}\text{C}_{5.75}\text{B}_{4.6}\text{Si}_x$ （ $x=1, 2, 3, 4$ ）のインゴットを作製した。また、比較のためにFe、Al及びGaと、Fe-C合金、Fe-P合金、Bを原料として上記の方法と同様にして、原子組成比が $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{15}\text{Ga}_2\text{P}_{55}\text{C}_{25}\text{B}_{20}$ （ $x=0$ ）のインゴットを作製した。そして、インゴットをるつぽ内に入れて溶解し、るつぽのノズルから回転しているロールに溶湯を吹き出して急冷する単ロール法によって、減圧Ar雰囲気下でリボンを得た。ここでのリボン製造条件を、ノズルスリット径 $0.4\text{mm}$ 、ノズル先端とロール表面との距離（ギャップ） $0.3 \sim 0.45\text{mm}$ 、ロール回転数 $2000 \sim 2000\text{rpm}$ 、ロール表面は $\#1000 \sim \#1500$ で研磨、雰囲気圧力 $660\text{torr}$ （Ar置換）、射出圧力 $0.32 \sim 0.42\text{kgf/cm}^2$ に設定して製造したところ、 $t_{\max} 130 \sim 280\mu\text{m}$ の液体急冷薄帯合金試料を得ることができた。表1に、得られた各組成の液体急冷薄帯合金試料の特性について調べた結果を示す。

【0015】

【表1】

Si 添加量 x (at%)	$\Delta T_x$ (K)	$t_{\max}$ ( $\mu\text{m}$ )	$t=30\mu\text{m}$ の構造	$\sigma_s \times 10^6$ (Wbm/kg)	Hc (A/m)	$\mu_e$ (1kHz) at $t=50\mu\text{m}$	$\lambda_s \times 10^5$	$T_g/T_m$
0	42	130	amo.	181	1.7	15100	2.5	0.57
1	44	150	amo.	168	1.4	14900	1.3	0.58
2	51	240	amo.	173	1.1	19100	2.0	0.58
3	60	280	amo.	176	2.0	19800	2.2	0.59
4	36	140	amo.	177	1.5	16800	2.6	0.58

【0016】上記表1に示す各組成の液体急冷薄帯合金試料における $T_g$ 、 $T_x$ は、DSC（ $0.67\text{K/s}$ ）から求めたものである。厚さ $t=30\mu\text{m}$ のときの構造

は、XRD（X線回折法）で構造解析した結果を示しており、amo.はアモルファス単相の構造を有することを示す。飽和磁化（ $\sigma_s$ ）は振動試料型磁化測定装置（80

0 kA/m)、保持力(Hc)は直流B-Hループトレース(±1.6 kA/m)、透磁率( $\mu_e$ )はインピーダンスアナライザ(0.8 A/m)、 $T_m$ は示差熱分析(0.33 K/s)、飽和磁歪( $\lambda_s$ )は静電容量法によりそれぞれ測定したものである。なお、ここでの磁気特性は、熱処理後の珪帯合金試料のものであり、熱処理条件は、昇温速度3 K/秒、保持温度623 K、保持時間30分であった。

【0017】図1は、板厚約30  $\mu$ mのFe70Al5Ga2P12.65-xC5.75B4.6Si<sub>x</sub>(x=1, 2, 3, 4)なる組成の液体急冷珪帯合金試料と、Fe70Al5Ga2(P55C25B20)23(x=0)なる組成の液体急冷珪帯合金試料のDSC(示差走査熱測定)曲線を示す。図1から、Siの添加量が3 at% (x=3)までは発熱ピークが1本であり、結晶化は一段階で起っており、添加量が4 at% (x=4)になると発熱ピークは2本に分裂し、結晶化は2段階で起こることがわかる。また、いずれの組成の液体急冷珪帯合金試料においても、結晶化温度以下にガラス転移点に相当する吸熱ピークが観測され、広い過冷却液体域が存在し $\Delta T_x = T_x - T_g$ で示される値が大きく、この系の組成の合金が高いアモルファス形成能を有することがわかる。なお、x=4である液体急冷珪帯合金試料を各発熱ピーク(803 K、873 K)で熱処理を行った後、X線回折パターンを調べたところ、1番目のピーク(803 K)はbcc-Feの析出に相当し、2番目のピーク(873 K)はFe<sub>3</sub>B、AlFe<sub>3</sub>C<sub>0.5</sub>等の析出に相当するものであると考えられる。

【0018】図2は、各組成の液体急冷珪帯合金試料のDSC曲線から求めた結晶化開始温度( $T_x$ )、ガラス遷移温度( $T_g$ )、過冷却温度領域( $\Delta T_x$ )、アモルファス単相が得られる最大厚さ( $t_{max}$ )のSi添加量依存性について示したものである。図2に示す結果から、 $T_x$ はSi=3 at%まではSiの添加量の増加に伴い高温側にシフトしているが、Si=4 at%では逆に低温側にシフトしていることがわかる。これは、図1に示したDSC曲線のようにSi=4 at%では結晶化が2段階で起こるようになり、bcc-Feが析出し易くなるためである。また、 $T_g$ もSi添加量の増加に伴い高温側にシフトし、x=3~4にかけてほぼ一定となっているが、高温側へのシフトの割合は $T_x$ の場合と比べて小さい。その結果、 $\Delta T_x$ はSi=3 at% (x=3)で極大値を示していることがわかる。また、アモルファス単相の珪帯が得られる $t_{max}$ は、 $\Delta T_x$ が極大を示すSi=3 at%において極大値を示しており、そして、Si=2~3のとき $t_{max}=200 \mu$ m以上が得られていることが認められる。従って、Fe-Al-Ga-P-C-B系の合金にSiを添加することにより、 $\Delta T_x$ が50から60 Kと大幅に広くなり、アモルファス(非晶質)単相となる臨界板厚を増大させることができること

がわかる。

【0019】図3は、各組成の液体急冷珪帯合金試料の飽和磁化( $\sigma_s$ )とキュリー点( $T_c$ )のSi添加量依存性について示したものである。図3に示す結果から $\sigma_s$ はSi=1 at%で極小を示し、その後、Si添加量の増加に伴い増大しており、 $T_c$ (図1に示したDSC曲線から求めた。)もx=1で極小を示し、その後、Si添加量の増加に伴い高温側にシフトしていることから $\sigma_s$ の変化はSi添加に伴う $T_c$ の変化に起因しているものと考えられる。

【0020】図4は、板厚50  $\mu$ mにおける各組成の液体急冷珪帯合金試料の透磁率( $\mu_e$ , at1 kHz)と飽和磁歪( $\lambda_s$ )のSi添加量依存性について示したものである。図4に示す結果から $\lambda_s$ はSi=1 at%で極小となるが、 $\mu_e$ はSi=3 at%で極大となっていることから、この系の組成の合金の透磁率に影響を及ぼす要因として磁歪以外の要因が存在するものと考えられ、図4に示した $\mu_e$ の変化は図2に示した $\Delta T_x$ および $t_{max}$ の変化と対応しており、アモルファス形成能の大きさが透磁率にも影響しているものと考えられる。

【0021】「実施例2」次に、Fe70Al5Ga2P12.65-xC5.75B4.6Si<sub>x</sub>なる組成と、Fe72Al5Ga2P11-xC6B4Si<sub>x</sub>なる組成と、Fe73Al5Ga2P11-xC5B4Si<sub>x</sub>なる組成において、それぞれSi添加量を変化させて液体急冷珪帯合金試料を作製した。液体急冷珪帯合金試料の作製は上記実施例1と同様にして行った。そして、作製した各組成系の珪帯合金試料の $\Delta T_x$ のSi添加量依存性について調べた。その結果を図5に示す。図5に示す結果から明らかなようにFe70Al5Ga2P12.65-xC5.75B4.6Si<sub>x</sub>なる組成の珪帯合金試料では、Si=3 at%のとき $\Delta T_x$ が最大となっており、Fe72Al5Ga2P11-xC6B4Si<sub>x</sub>なる組成の珪帯合金試料では、Si=2 at%のとき $\Delta T_x$ が最大となっており、従って、 $\Delta T_x$ が最大となるSi添加量は、Siを添加するFe-Al-Ga-P-C-B系の合金の基本組成によって異なることがわかる。

【0022】図6は、 $\Delta T_x$ の値をSi無添加の場合の値で規格化し、Si添加量をPとの置換割合で規格化したときの、規格化 $\Delta T_x$ のSi/(Si+P)依存性を示すものである。図6に示す結果から明らかなように各組成の珪帯合金試料のデータは、一つの曲線上にのっており、このことから、最適なSi添加量はPと一定の割合で置換した場合であり、Si/(Si+P)=0.24付近であることがわかる。この割合は、Si添加により各構成原子の無秩序な充填密度が最も高められる組成であると思われる。

【0023】「実施例3」Fe70Al5Ga2P12.7-xC5.75B4.6Si<sub>x</sub>なる組成と、Fe72Al5Ga2P11-xC6B4Si<sub>x</sub>なる組成と、Fe77Al2.14Ga0.86P11-xC5B4Si<sub>x</sub>なる組成において、それぞれSi添加量を



変化させて液体急冷薄帯合金試料を作製し、液体急冷薄帯合金試料の作製は上記実施例 1 と同様に行なった。そして、作製した各組成系の薄帯合金試料のアモルファス単相の薄帯を形成できる最大厚さ ( $t_{\max}$ ) の Si 添加量依存性についてを調べた。その結果を図 7 に示す。図 7 に示した結果から Fe70Al5Ga2P12.7-xC5.75B4.6Si<sub>x</sub>なる組成の液体急冷薄帯合金試料においては、P に対しての Si の添加量が、 $0.8 \leq \text{Si} / (\text{Si} + \text{P}) \leq 0.32$  のとき  $t_{\max}$  が  $150 \mu\text{m}$  以上のものが得られており、特に、 $0.11 \leq \text{Si} / (\text{Si} + \text{P}) \leq 0.28$  のとき  $t_{\max}$  が  $200 \mu\text{m}$  以上のものが得られており、また、Fe72Al5Ga2P11-xC6B4Si<sub>x</sub>なる組成の液体急冷薄帯合金試料においては、 $0.09 \leq \text{Si} / (\text{Si} + \text{P}) \leq 0.25$  のとき、 $t_{\max}$  が  $150 \mu\text{m}$  以上のものが得られており、Fe77Al2.14Ga0.86P11-xC5B4Si<sub>x</sub>なる組成の液体急冷薄帯合金試料は、 $0.18 \leq \text{Si} / (\text{Si} + \text{P}) \leq 0.26$  のとき  $t_{\max}$  が  $150 \mu\text{m}$  以上のものが得られていることがわかる。

【0024】「実施例 4」Fe、Al 及び Ga と、Fe-C 合金、Fe-P 合金、B、Si を原料としてそれぞれ所定量秤量し、減圧 Ar 雰囲気下においてこれらの原料を高周波誘導加熱コイルで溶解し、原子組成比が Fe77

Al2.14Ga0.86P11-xC5B4Si<sub>x</sub> ( $x=2, 2.6, 3$ ) のインゴットを作製した。そして、インゴットをるつぽ内に入れて溶解し、るつぽのノズルから回転しているロールに溶湯を吹き出して急冷する単ロール法によって、減圧 Ar 雰囲気下でリボンを得た。ここでのリボン製造条件を、ノズルスリット径  $0.4 \sim 0.7 \text{ mm}$ 、ノズル先端とロール表面との距離 (ギャップ)  $0.3 \sim 0.45 \text{ mm}$ 、ロール回転数  $2000 \sim 350 \text{ rpm}$ 、ロール表面は #2000 ~ #600 で研磨、雰囲気圧力  $660 \text{ トール (Ar 置換)}$ 、射出圧力  $0.32 \sim 0.42 \text{ kgf/cm}^2$  に設定して製造したところ、 $t_{\max} 130 \sim 220 \mu\text{m}$  の液体急冷薄帯合金試料を得ることができた。得られた各組成の液体急冷薄帯合金試料の特性について、XRD (X 線回折法) により構造解析し、DSC ( $0.67 \text{ K/s}$ ) と示差熱分析 (DTA) ( $0.33 \text{ K/s}$ ) により熱分析を行った。また、磁気特性については、厚さ  $25 \sim 30 \mu\text{m}$  の薄帯合金試料を、赤外線イメージ炉を用いて熱処理した後に測定した。ここでの熱処理条件は、昇温速度  $3 \text{ K/秒}$ 、保持温度  $623 \text{ K}$ 、保持時間  $30 \text{ 分}$  とした。その結果を表 2 に示す。

【0025】

【表 2】

Fe77Al2.14Ga0.86P11-xC5B4Si<sub>x</sub> ( $x=2, 2.6, 3$ ) 液体急冷薄帯合金の特性一覧

Si 添加量 X (at%)	P 添加量 (at%)	$\Delta T_x$ (K)	$t_{\max}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_s \times 10^6$ ( $\text{Wbm/kg}$ )	Hc (A/m)	$\mu_e$ (1 kHz)	W10/50 ( $\text{kW/m}^3$ )	$\lambda_s \times 10^5$
2.0	9.0	34	160	205	2.6	9600	—	4.0
2.6	8.4	33	220	207	2.4	12200	1.0	3.8
3.0	8.0	34	130	208	3.3	10200	—	4.1

【0026】上記表 2 中の飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) は振動試料型磁化測定装置 ( $\pm 800 \text{ kA/m}$ )、保持力 (Hc) は直流 B-H ループトレサ ( $\pm 1.6 \text{ kA/m}$ )、透磁率 ( $\mu_e$ ) はインピーダンスアナライザ ( $0.8 \text{ A/m}$ )、飽和磁歪 ( $\lambda_s$ ) は三端子静電容量法、コアロス は B-H アナライザを用い、周波数  $50 \text{ Hz}$  で  $1.0 \text{ T}$  の磁界をかけることによりそれぞれ測定したものである。表 2 に示す結果から Fe77Al2.14Ga0.86P8.4C5B4Si2.6 なる組成の液体急冷薄帯合金試料 ( $\text{Si} / (\text{Si} + \text{P}) = 0.24$ ) は、高い飽和磁化を維持したまま  $t_{\max}$  が  $220 \mu\text{m}$  と厚みが厚いものが得られており、また、厚さ  $30 \mu\text{m}$  において  $\mu_e$  (1 kHz) が  $12200$  と良好な軟磁気特性を示していることがわかる。また、Fe77Al2.14Ga0.86P8.4C5B4Si2.6 なる組成の液体急冷薄帯合金試料は、臨界厚さのとき ( $t_{\max} = 220$  のとき) においても  $\mu_e$  (1 kHz) が  $4400$  の良好な軟磁気特性を示すことがわかる。以上のことから、Fe77Al2.14Ga0.86P8.4C5B4Si2.6 なる組成の液体急冷薄帯合金は、 $1.5 \text{ T}$  の

飽和磁束密度と  $220 \mu\text{m}$  の臨界厚さを同時に得ることができていることがわかった。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、過冷却液体の温度間隔  $\Delta T_x$  が  $35 \text{ K}$  以上であり、Fe を主成分として含み、半金属元素として P と Si を必ず含み、かつ C、B、Ge のうちの少なくとも 1 種以上を含み、周期律表 I II B 族及び I V B 族の金属元素のうちの少なくとも 1 種以上を含んでなり、原子%における Si と P の比率が  $0 < \text{Si} / (\text{Si} + \text{P}) \leq 0.4$  を満たすものであるもので、従来のアモルファス合金薄帯の厚みの制約を克服し、バルク状態としての提供が可能であって、しかも室温で軟磁気特性を有する Fe 基金属ガラス合金を提供できる。また、好ましい組成系としては、上記周期律表 I II B 族及び I V B 族の金属元素として Al、Ga、In 及び Sn のうちの少なくとも 1 種以上を含んでなるもののものが好ましい。

【0028】また、本発明によれば、非晶質単相の薄帯が得られる  $t_{\max}$  が  $150 \mu\text{m}$  以上の厚さのものが得ら

れ、特に原子%におけるSiとPの比率が $0.11 \leq Si / (Si + P) \leq 0.28$ としたものにあつては $t_{max}$ が $200 \mu m$ 以上のものであつて、しかも室温で軟磁気特性を有するバルク状のFe基軟磁性金属ガラス合金を提供することができる。また、上記軟磁気特性において、飽和磁化が高く、保磁力が低く、透磁率が高いものを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 板厚約 $30 \mu m$ のリボン試料のDSC曲線を示す図である。

【図2】 各組成の液体急冷薄帯合金試料のDSC曲線から求めた $T_x$ と $T_g$ と $\Delta T_x$ の値と、 $t_{max}$ のSi添加量

依存性を示す図である。

【図3】 飽和磁化( $\sigma_s$ )とキュリー点( $T_c$ )のSi添加量依存性について示す図である。

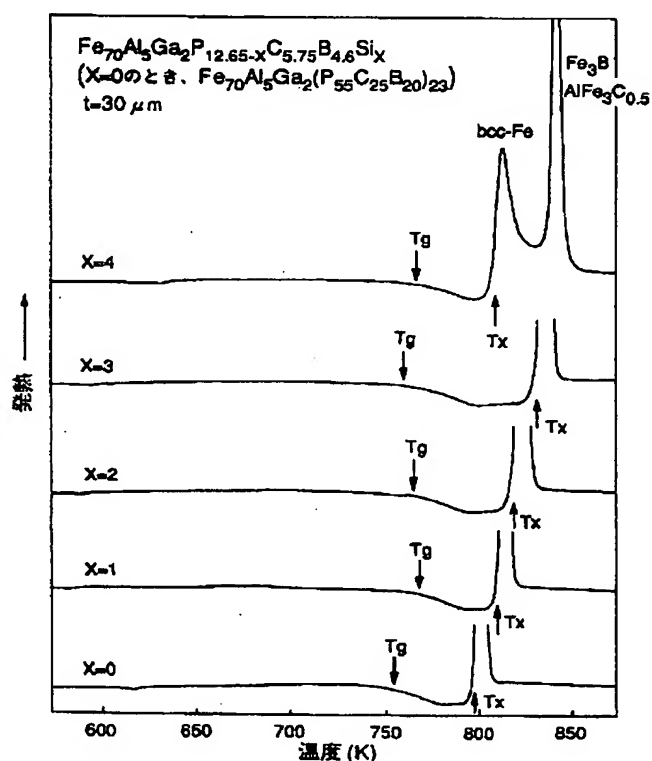
【図4】 板厚 $50 \mu m$ の各組成の液体急冷薄帯合金試料における透磁率( $\mu_e$ )と飽和磁歪( $\lambda_s$ )のSi添加量依存性を示す図である。

【図5】 各組成系の液体急冷薄帯合金試料における $\Delta T_x$ のSi添加量依存性を示す図である。

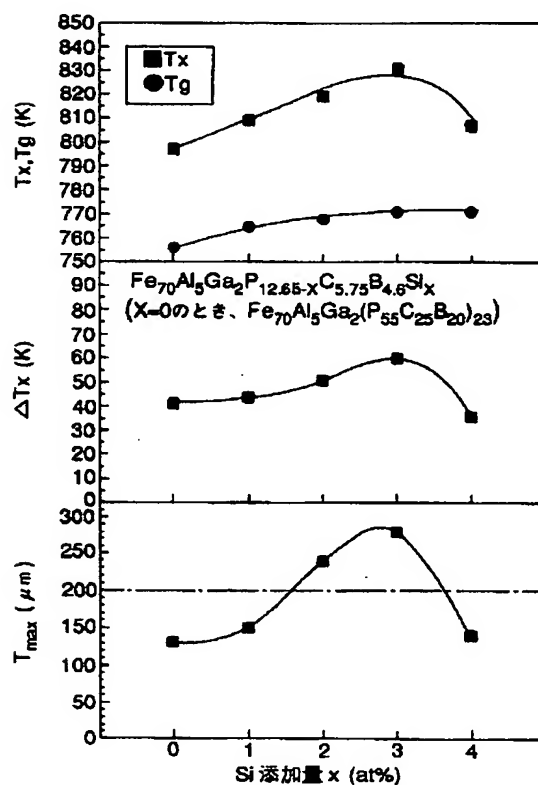
【図6】 規格化 $\Delta T_x$ の $Si / (Si + P)$ 依存性を示す図である。

【図7】 各組成系の液体急冷薄帯合金試料における $t_{max}$ のSi添加量依存性を示す図である。

【図1】

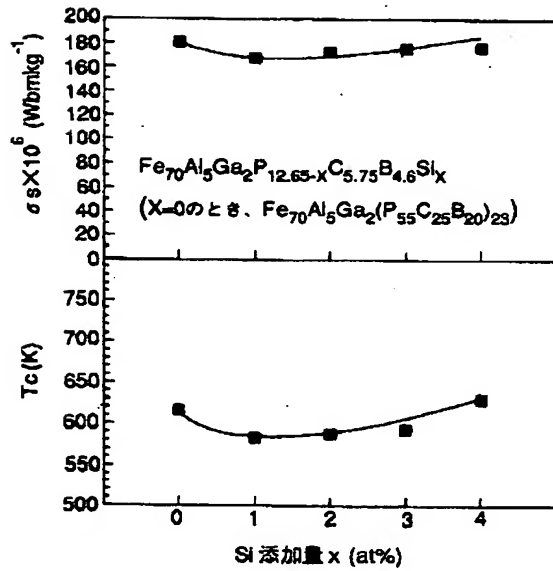


【図2】

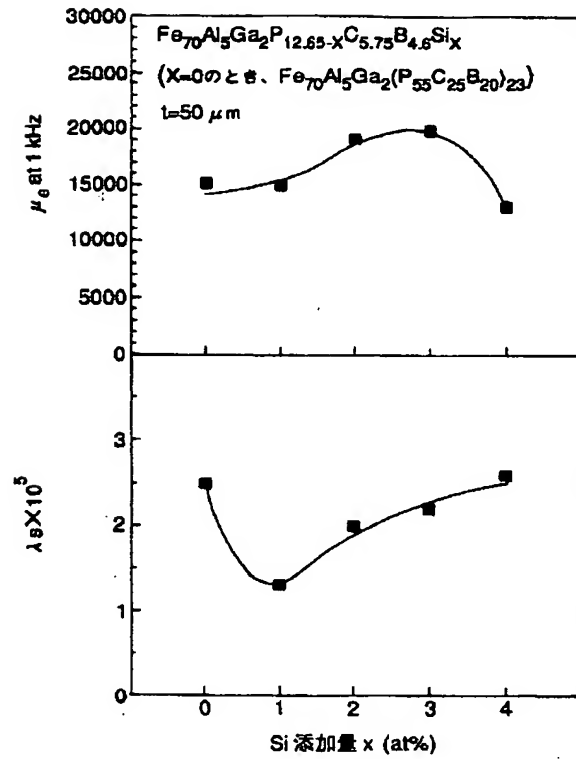




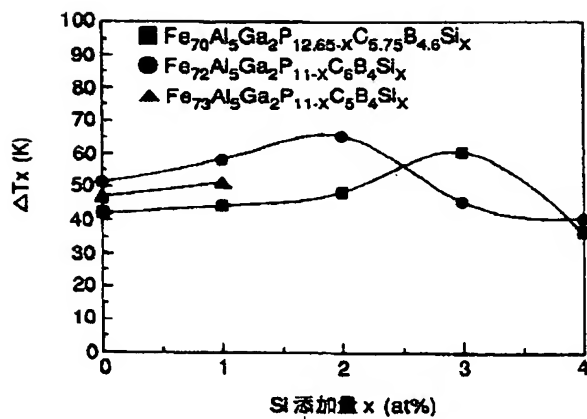
【図3】



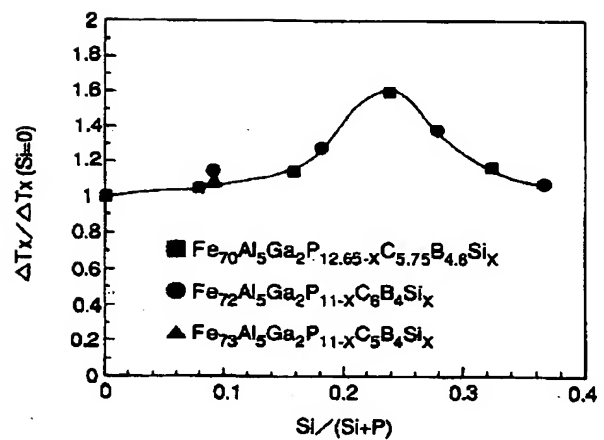
【図4】



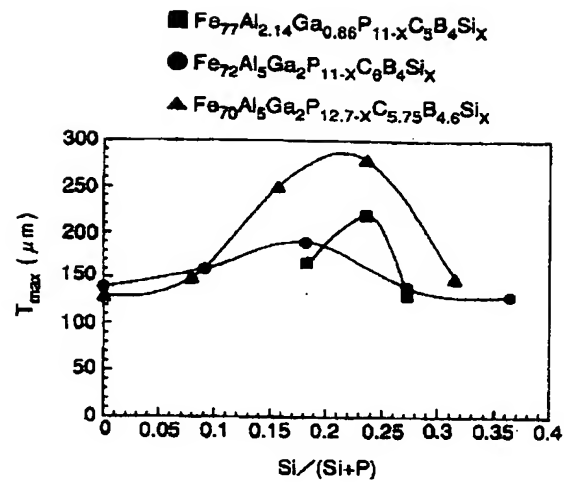
【図5】



【図6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 水嶋 隆夫  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ  
ス電気株式会社内

(72)発明者 牧野 彰宏  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ  
ス電気株式会社内  
(72)発明者 井上 明久  
宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川  
内住宅11-806